

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 2 2016
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 674.812

Е. П. ШИШАКОВ, С. И. ШПАК, П. А. ЧУБИС, М. О. ШЕВЧУК, В. В. КОВАЛЬ

**КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ,
НАПОЛНЕННЫЕ ТЕХНИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: eshishakov@mail.ru*

Изучено влияние диоксида кремния (ДОК) на физико-химические свойства карбаминоформальдегидных смол (КФС) и фанеры, изготовленной с использованием наполненных смол. Добавка ДОК в смолу приводит к увеличению ее кислотности и повышению реакционной способности. При этом снижается расход катализатора отверждения смолы в 1,5–2,0 раза, а фанера, полученная с использованием ДОК, имеет более высокую механическую прочность.

Ключевые слова: карбаминоформальдегидная смола, диоксид кремния, катализаторы, фанера.

E. P. SHISHAKOV, S. I. SHPAK, P. A. CHUBIS, M. A. SHAUCHUK, V. V. KOVAL'

UREA-FORMALDEHYDE RESINS FILLED WITH SILICON DIOXIDE

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,
e-mail: eshishakov@mail.ru*

The effect of silicon dioxide (SDO) on the physico-chemical properties of urea-formaldehyde resins and plywood made with the modified resins, has been studied. SDO addition to the resin increases its acidity and reactivity. This reduces the consumption of catalyst for resin curing 1,5–2,0 times, and plywood, obtained using SDO, has higher mechanical strength.

Keywords: urea-formaldehyde resin, silicon dioxide, catalysts, plywood.

Введение. В настоящее время при производстве фанеры и древесно-стружечных плит используются преимущественно карбаминоформальдегидные смолы (КФС) различных марок. При этом они либо производятся на самом предприятии, где выпускают древесные плиты или фанеру, либо закупаются за рубежом, преимущественно в Российской Федерации. Доля затрат на смолу в структуре себестоимости готовой продукции довольно велика и составляет около 25–30%. В условиях жесткой конкуренции на рынке актуальным является снижение себестоимости продукции, например, за счет уменьшения расхода смолы. Применение эффективных наполнителей в составе связующего позволит уменьшить расход смолы, а также повысить ее качество за счет повышения прочностных показателей и снижения содержания свободного формальдегида в готовой продукции.

В качестве наполнителей в составе связующего на основе КФС могут использоваться отходы производства кристаллического кремния [1], отвержденный карбаминоформальдегидный полимер [2], природные алюмосиликаты [3], шунгиты [4], древесная мука [5–7], оксиды алюминия [8]. В последнее время усилился интерес по использованию в качестве наполнителя для КФС различных форм диоксида кремния [9–11]. По мнению авторов публикаций [9–11], использование кремнийсодержащих наполнителей, обладающих высокой удельной поверхностью, позволяет не только повысить прочностные показатели изделий, изготовленных с применением модифицированных КФС, но и снизить содержание свободного формальдегида в них. Однако информации по влиянию кремнийсодержащих наполнителей на физико-химические свойства связующего недостаточно.

Цель работы – изучение влияния диоксида кремния (ДОК) на физико-химические свойства карбаминоформальдегидного связующего и продукции, изготовленной с его использованием.

Материалы и методы исследования. В экспериментах использовали промышленные образцы КФС марок КФ-МТ-15 и КФ-НФП, показатели качества которых представлены в табл. 1. По результатам анализа КФС марок КФ-МТ-15 и КФ-НФП соответствуют требованиям технических условий.

В качестве наполнителя использовался ДОК – побочный продукт производства минеральных удобрений, техническая характеристика которого приведена в табл. 2.

Т а б л и ц а 1. Свойства КФС

Наименование показателя	Смола КФ-МТ-15	Смола КФ-НФП
Внешний вид	Однородная суспензия белого цвета без механических включений	Однородная суспензия белого цвета без механических включений
Массовая доля сухого остатка, %	64,5	66,2
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,13	0,08
Условная вязкость при $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ по вискозиметру ВЗ-246, с	73	85
Концентрация водородных ионов, pH	7,7	7,8
Время желатинизации при 100°C , с	69	50
Предельная смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция, в соотношении по объему	1:3	1:2

Т а б л и ц а 2. Свойства ДОК

Наименование показателя	Результат анализа
Внешний вид	Порошок белого цвета
Массовая доля SiO_2 в пересчете на сухое вещество, %	78
Массовая доля воды, %	9,6
pH водной вытяжки	4,6
Остаток на сите с сеткой № 0063, %	3,2

Результаты и их обсуждение. Согласно технической документации ДОК может содержать некоторое количество минеральных кислот и солей алюминия, которые будут диффундировать из частиц ДОК в смолу и вызывать ее подкисление, а следовательно, и влиять на ее свойства. Для изучения этого явления исследовали изменение кислотности (величины pH) водной вытяжки ДОК во времени. Для этого в дистиллированную воду помещали навеску ДОК в количестве 1; 5 и 20%. Смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки при скорости вращения 150–200 об/мин и температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Полученные зависимости приведены на рис. 1.

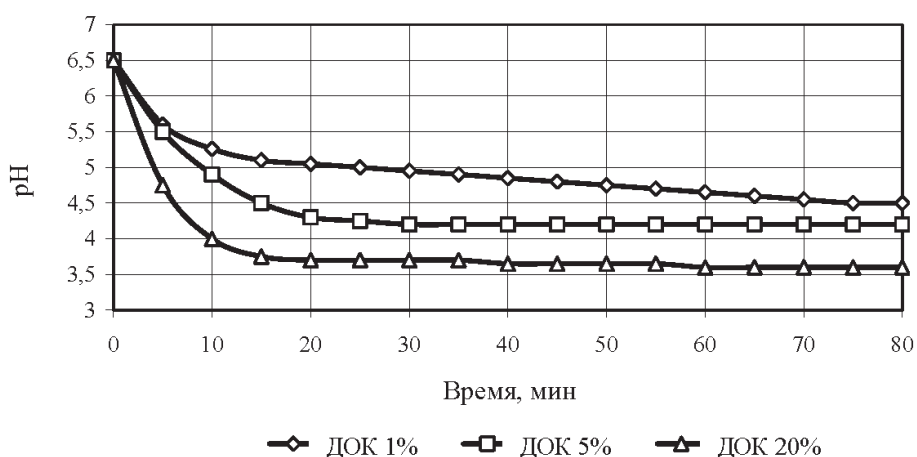
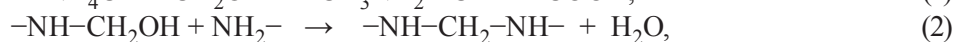
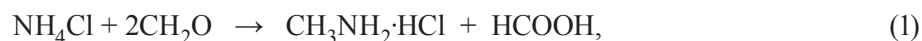


Рис. 1. Изменение величины pH водной вытяжки ДОК во времени

Даже при минимальной дозировке ДОК в количестве 1% в течение первых 20 мин происходит значительное подкисление среды: через 5 мин от начала экстракции величина pH снижается с 6,5 до 5,6, в течение 10 мин – до 5,25, а через 20 мин составляет 5,05. При последующем перемешивании скорость экстракции кислых компонентов замедляется: через 40 мин величина pH составляет 4,85, через 60 мин – 4,65, а через 80 мин – 4,50. С увеличением дозировки ДОК до 5% кислотность среды возрастает значительно быстрее: через 5 мин экстракции величина pH составляет 5,52, через 10 мин – 4,93, а через 20 мин снижается до 4,28. Основная часть кислых компонентов ТДК переходит в раствор в течение 20–30 мин. При продолжении экстракции величина pH изменяется незначительно. Аналогичная зависимость наблюдается при дозировке ДОК, равной 20%. Полная диффузия кислых компонентов из ДОК заканчивается в течение 50–60 мин.

КФС содержит амидные и аминогруппы способные нейтрализовать подкисление реакционной смеси, вызванное выделением кислых компонентов из ДОК. В то же время кислые реагенты могут активизировать процесс поликонденсации (отверждения) карбаминоформальдегидных олигомеров.

Классическими латентными катализаторами отверждения КФС являются аммонийные соли сильных минеральных кислот, главным образом хлорид и сульфат аммония (СА). Механизм действия аммонийных солей на процесс отверждения КФС протекает по следующей схеме [12]:



В результате прохождения реакции между аммонийными солями и свободным формальдегидом, присутствующем в КФС, образуется муравьиная кислота, вызывающая снижение pH (реакция 1). В результате подкисления среды активно протекают реакции поликонденсации, приводящие к образованию метиленовых и метиленэфирных связей (реакции 2 и 3).

В случае использования ДОК, содержащего неорганические кислоты и их соли, суммарное количество кислых реагентов может значительно увеличиваться. При использовании СА в количестве 1% от массы смолы происходит плавное подкисление клеевой композиции: в течение первого часа величина pH снижается с 7,45 до 6,55, в течение второго часа до 6,22, третьего – до 6,03, четвертого – до 5,92. При использовании комбинированных катализаторов-наполнителей подкисление клеевой композиции происходит значительно быстрее, особенно в течение первого часа. Так, для композиции (10% ДОК + 0,5% СА) после выдержки в течение 1 ч pH составляет 6,18, для композиции (20% ДОК + 0,4% СА) – 5,53, а для композиции (20% ДОК + 2% СА) – 5,44. При последующей выдержке клеевой композиции происходит ее дальнейшее подкисление, хотя и более медленное. Через 8 ч выдержки (1 рабочая смена) величина pH составляет 5,57 для композиции, содержащей 1% СА; 5,22 – для композиции (10% ДОК + 0,5% СА); 4,61 – для композиции (20% ДОК + 0,4% СА) и 4,56 – для композиции (20% ДОК + 2% СА).

В результате подкисления клеевого состава на основе КФС марки КФ-МТ-15 при его выдержке происходит дальнейшая конденсация карбаминоформальдегидных олигомеров связующего, приводящая к нарастанию вязкости клеевого состава (рис. 2).

При использовании СА увеличение условной вязкости, измеренной на вискозиметре ВЗ-246, невелико и составляет 2 с через 4 ч и 16 с через 8 ч от начала приготовления клеевой смеси. При использовании комбинированных систем наполнитель–отвердитель увеличение вязкости происходит значительно быстрее, особенно для систем (20% ДОК + 1% СА) и (20% ДОК + 0,4% СА). Из опыта работы деревообрабатывающих предприятий известно, что максимальная вязкость клеевой смеси должна составлять 180–200 с, а минимальное время ее хранения должно быть не менее 4–6 ч. Изученные композиции удовлетворяют этим требованиям.

При использовании смолы КФ-НФП рабочее время применения клеевой композиции на 10–20% меньше, это связано с более высокой вязкостью исходной смолы, а следовательно, с более высокой степенью конденсации олигомеров на стадии ее получения.

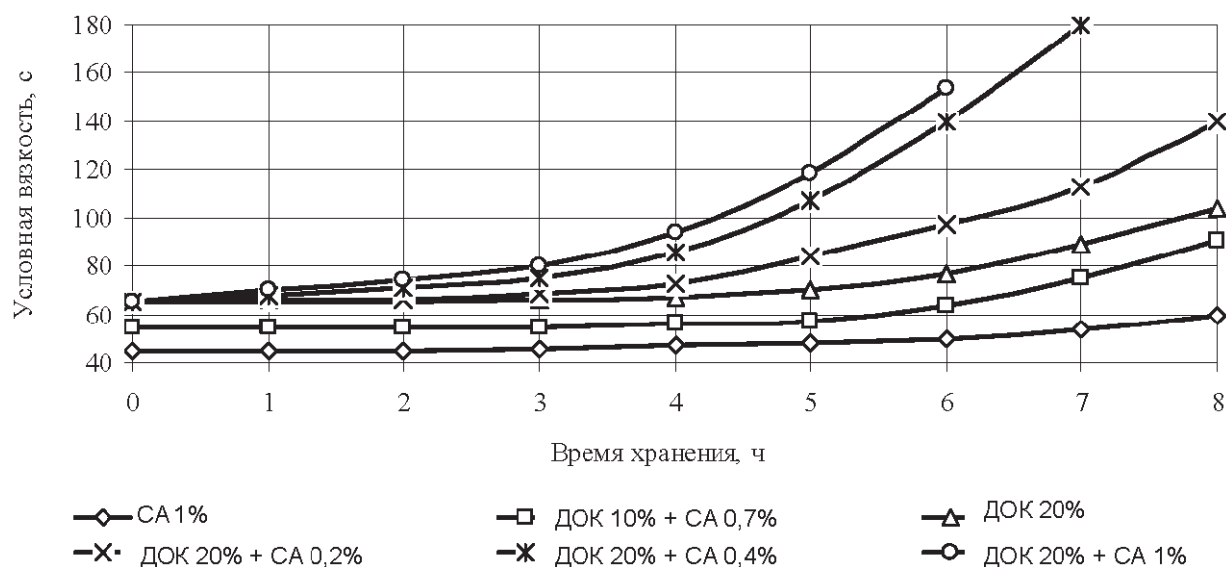


Рис. 2. Изменение вязкости клевого состава во времени

В результате протекания реакции поликонденсации, происходящей при выдержке (хранении) клеевой композиции, снижается время желатинизации (отверждения) клеевой композиции при температуре 100°C. При использовании 1% СА время желатинизации свежеприготовленного клевого состава составляет 95 с, через 4 ч снижается до 90 с, а через 8 ч – до 81 с. При использовании системы (20% ДОК + 0,4% СА) время желатинизации значительно меньше и составляет 80 с у свежеприготовленной композиции и 51 с – через 8 ч с момента приготовления клеевой композиции. Необходимо отметить, что композиция, содержащая 20% ДОК, может отверждаться без добавки СА. В этом случае время желатинизации составляет 105 с у свежеприготовленной композиции и снижается до 80 с через 8 ч. Благодаря присутствию примесей кислого характера, а также солей алюминия, содержащихся в ДОК, можно снизить количество основного катализатора отверждения КФС.

Для установления оптимального состава проведены исследования по влиянию дозировки СА на время желатинизации смолы КФ-МТ-15, содержащей 10 и 20% ДОК при времени выдержки 3 ч (рис. 3).

При использовании только СА оптимальное количество катализатора составляет 0,8–1,2% от массы смолы, что соответствует количеству, применяемому в промышленности. В этом случае время желатинизации составляет 81–82 с.

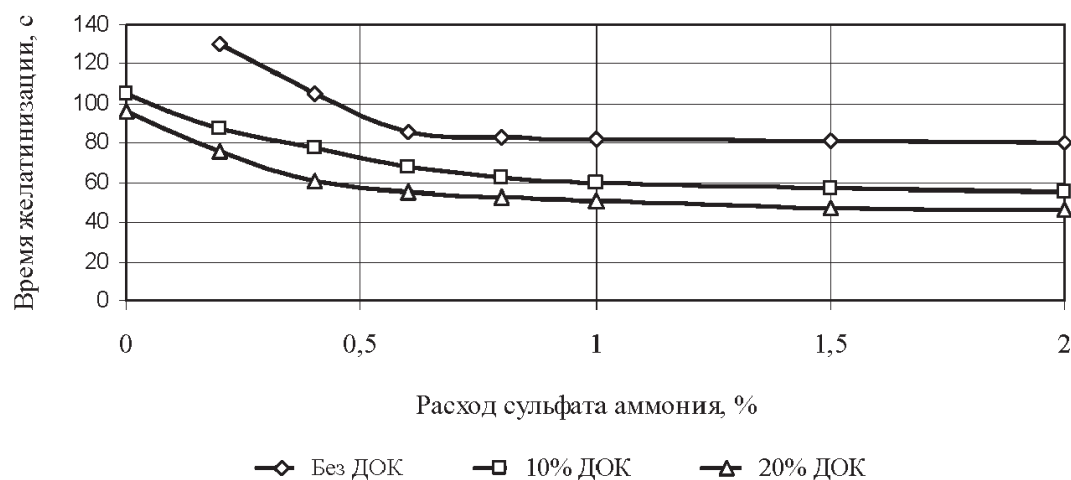


Рис. 3. Влияние количества сульфата аммония на время желатинизации клевого состава

Для композиции, содержащей 10% ДОК, оптимальное количество СА составляет 0,6–0,8%, а для композиции с 20% ДОК – 0,5–0,7% СА. При этих дозировках время желатинизации составляет 63–65 и 55–58 с соответственно, что на 20–25 с меньше, чем при использовании СА. Меньшее время желатинизации позволит проводить более интенсивный режим прессования композиционных материалов (фанеры, древесно-стружечных плит), изготовленных с использованием композиционных клеев или снизить температуру прессования при их изготовлении.

С использованием изученных клеевых композиций были изготовлены опытные образцы пяти-слойной фанеры. Наружные слои были изготовлены из шпона древесины березы толщиной 1,5 мм. Для внутренних слоев использовали шпон из древесины ольхи. Расход клеев составлял 128 г/м² шпона, давление прессования – 2,0 МПа, температура плит пресса – 120°C, время прессования пакета шпона – 2 мин, время снятия давления – 1 мин.

Испытания полученной фанеры проводили через 3-е суток после изготовления по ГОСТам 3916.1–96, 3916.2–96, 9624–93.

Полученные показатели и требования ГОСТов приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Свойства опытных образцов фанеры

Показатель	Состав связующего для получения фанеры			Требования ГОСТов 3916.1-96, 3916.2-96
	КФС+1% СА (контроль)	КФС + 10% ДОК +1%СА	КФС + 20% ДОК +0,5%СА	
Прочность на скалывание в сухом состоянии, МПа	2,1	2,5	2,6	Не нормируется
Прочность на скалывание после вымачивания в воде в течение 24 ч, МПа	1,8	2,2	2,1	Не менее 1,0
Содержание формальдегида, мг/100 г фанеры	5,5	5,2	5,0	До 8,0 для класса Е1

Все образцы полученной фанеры соответствовали требованиям ГОСТа.

Закключение. ДОК, образующийся в качестве побочного продукта при производстве минеральных удобрений, содержит примеси минеральных кислот и солей алюминия, переходящих в клеевую композицию и снижающих величину pH клея. Применение ДОК позволяет снизить расход традиционного катализатора отверждения (СА) в 1,5–2,0 раза. Использование ДОК повышает реакционную способность клеевой композиции (время желатинизации при 100 °С снижается на 20–30 с), а также позволяет снизить расход смолы при производстве фанеры на 10–20%.

Фанера, изготовленная с использованием ДОК, имеет более высокие механические показатели: прочность в сухом состоянии увеличивается на 19–23%, а после вымачивания в воде на 16–22%; содержание формальдегида снижается на 5–10%.

Список использованной литературы

1. Клеевая композиция: пат. 1703671 А1 СССР / Куликов В. А., Денисов С. В., Казакевич Т. Н.; заявл. 02.08.1989; опубл. 07.01.1992. Бюл. № 1. С. 3.
2. Клеевая композиция: пат. 1838357 АЗ СССР / Буханько А. И., Андропов В. И.; заявл. 26.06.1991; опубл. 30.08.1993. Бюл. № 32. С. 2.
3. Низкотоксичная клеевая композиция на основе карбамидоформальдегидной смолы с алюмосиликатным наполнителем: пат. 2114144 С1 Рос. Федерация. №95107366/04 / Высоцкий А. В., Варанкина Г. С., Каменев В. П.; заявл. 06.05.1995; опубл. 27.06.1998. Бюл. № 13. С. 5.
4. Древесно-стружечные плиты на основе карбамидоформальдегидной смолы, модифицированной наноразмерным шунгитом / Н. Г. Панов [и др.] // Лесной вестник МГУЛ. – 2012. – № 2(85). – С. 135–139.
5. Клеевая композиция для изготовления клеевых слоистых материалов и способ получения для нее наполнителя: пат. РФ №2264426 С1 / Лавлинская О. В. [и др.]; заявл. 17.03.2004; опубл. 20.11.2005. Бюл. № 32. С. 5.
6. Клеевая композиция для изготовления клеевых слоистых материалов: пат. РФ № 2504567 С1 / Мурзин В. С. [и др.]; заявл. 22.10.2012; опубл. 20.01.2014. Бюл. № 2. С. 7.
7. Аминоформальдегидные смолы, их применение и изделия, изготовленные из них: пат. РФ № 2505566 С1 / Слейшер Джон Д., Шварцтрубен Джефор; заявл. 08.12.2010; опубл. 27.01.2014. Бюл. № 3. С. 30.

8. Связующие для изготовления древесных плит (варианты): пат. РФ № 2258728 С2 / Леонович А. А. [и др]; заявл. 26.12.2003; опубл. 20.08.2005. Бюл. № 23. С. 6.
9. Леонович, А. А. Использование золя кремнезема в качестве адгезива в производстве низкотоксичных древесно-стружечных плит / А. А. Леонович, Л. П. Коврижных // Деревообрабатывающая пром-сть. – 1997. – № 4. – С. 13–14.
10. Воронина, Г. С. Высокоэффективная добавка в карбамидоформальдегидные связующие для производства низкотоксичных древесно-стружечных плит / Г. С. Воронина, А. В. Высоцкий, В. Г. Малютин // Деревообрабатывающая пром-сть. – 1996. – № 4. – С. 6–12.
11. Чубинский, А. Н. Формирование низкотоксичных древесно-стружечных плит с использованием модифицированных клеев / А. Н. Чубинский, Г. С. Воронина. – Лесной журн. – 2013. – № 6. – С. 67–73.
12. Доронин, Ю. Г. Синтетические смолы в деревообработке / Ю. Г. Доронин, С. Н. Мирошниченко, М. М. Свиткина. – М.: Лесная промыш-сть. – 1987. – 224 с.

Поступила в редакцию 10.11.2015